# II-1. Caractérisation minéralogique

# II-1.1. Microscopie optique

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope de type Leica DM RXP, utilisé en lumière réfléchie pour l'identification des minéraux opaques (sulfures, oxydes,...), et en lumière transmise pour la reconnaissance des minéraux transparents (minéraux de gangue : calcite/dolomite, quartz, mica...).

Le microscope est équipé d'une caméra numérique couplée au logiciel Leica QWin v3 qui nous a permis de réaliser une quantification de la proportion de sulfures des échantillons par analyse d'image. Le principe consiste à mesurer la surface occupée par les sulfures dans les sections ou lames minces polies de roches à partir de photos prises sous objectif x10, de façon aléatoire sur au moins 50 plages par échantillon, afin que l'abondance relative calculée des sulfures soit la plus représentative possible. Cependant, cette méthode ne tient pas compte des différentes espèces de sulfures, ni du volume qu'elles occupent.

# **II-1.2.** Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Des observations minéralogiques et des analyses qualitatives de minéraux ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) GEOL 6100 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Cette méthode a principalement été utilisée : (i) pour confirmer la nature des sulfures identifiés en microscopie photonique, (ii) pour identifier les éléments à analyser à la microsonde électronique pour l'étude des sulfures et (iii) pour rechercher la présence éventuelle de minéraux, de très petite taille notamment, susceptibles de contenir des métaux rares ou précieux non visibles en microscopie optique.

## II-1.3. Microsonde Electronique SX50

La microsonde électronique CAMECA SX50 équipée de 5 spectromètres, a été utilisée pour réaliser des analyses chimiques ponctuelles tant sur les phases minérales, que sur la matière organique (MO), pour détecter la présence éventuelle d'éléments piégés dans ces phases et notamment, dans la MO.

Le programme des éléments à analyser à la microsonde électronique SX50 a donc été prédéfini par l'analyse au MEB. Les analyses ont été effectuées selon les conditions standards : tension d'accélération de 20kV, intensité du courant de 20nA, aussi bien sur les minéraux que sur la MO. L'utilisation de la microsonde pour le dosage des éléments traces

dans la MO particulaire est très peu référencée, mais a déjà été utilisée dans le cas du Kupferschiefer pour le dosage des ET dans les thucolites (Kucha *et al.*, 1993, 1998), ou dans les kérogènes de roches mères dans les formations de La Luna et Querecual (Vénézuela) (Lo Monaco *et al.*, 2007). Le Tableau II-1 résume les principales conditions analytiques pour les éléments dosés et les limites détections calculées par C. Gilles (BRGM), dont le principe est détaillé en annexe. Il est important de préciser que l'absence de standard de MO présentant des teneurs connues en métaux pour la calibration de la microsonde est problématique. Le standard utilisé pour le carbone a donc été le diamant, par conséquent, les résultats présentés ultérieurement sur la MO devront être pris à titre indicatif.

Dans les analyses présentées par ailleurs dans ce mémoire, les éléments analysés à la microsonde électronique possédant des teneurs inférieures à la limite de détection ont été notés > l.d.

Eléments	Standard	Raie	$t_{comptage}(s)$	$t_{fond}\left(s\right)$	l.d. (% pds)
Cu	Métal	Κα	20	10	0,02
Fe	Pyrite	Κα	10	5	0,01
S	Pyrite	Κα	10	5	0,01
Pb	Galène	Μα	10	5	0,07
Zn	Sphalérite	Κα	10	5	0,01
Co	Métal	Κα	20	10	0,01
Ni	Métal	Κα	20	10	0,01
Mn	MnTiO <sub>3</sub>	Κα	10	5	0,03
As	AsGa	Lα	10	10	0,07
Ag	Métal	Lα	20	10	0,02
Au	Métal	Μα	20	10	0,05
Sb	Stibine	Lα	20	10	0,03
Se	Métal	Lα	20	10	0,06
Mo	Métal	Lα	20	10	0,07
V	Vanadinite	Κα	10	5	0,04
С	Diamant	Κα	10	5	

**Tableau II-1 :** Paramètres de calibration de la microsonde électronique SX50 pour les analyses quantitatives multiéléments. Les limites de détections (l.d.) ont été calculées par C. Gilles (BRGM).

La taille généralement très faible des sulfures (<  $50\mu$ m) dans les échantillons de traitements métallurgiques, nous a contraints à employer la microsonde comme méthode de quantification par « comptage de point » pour l'étude des sulfures. Afin d'optimiser les quantifications, chaque échantillon a préalablement été séparé par liqueur dense (bromoforme,

d = 2,89), le but étant de concentrer les sulfures dans la fraction lourde (d > 2,89) afin de les séparer des éléments de la matrice, concentrés dans la fraction légère (d < 2,89). Cependant, les échantillons étant finement broyés (< 80 $\mu$ m) pour les traitements métallurgiques, la faible granulométrie imposait d'effectuer les séparations par centrifugation. En outre, afin de limiter les espaces entre les grains de sulfures, le concentré de minéraux lourds a été compacté à l'aide d'une presse hydraulique (c/o M. Bény, CNRS) afin d'obtenir des pastilles qui ont ensuite servi à confectionner des sections polies. Comme on peut le constater sur la Planche II-1, ce mode opératoire permet d'obtenir un concentré « massif ». Enfin, des surfaces de 6mm x 4mm de côté ont été définies sur les pastilles, puis analysées à la microsonde avec un pas de 200 $\mu$ m, nous permettant d'obtenir 600 points. Malgré cette méthode, moins de 30% des analyses étaient exploitables, mais pas forcément significatives (i.e. total des éléments différent de 97 – 103% poids), pour l'identification des minéraux et leur quantification.



**Planche II-1 :** Photos de sections polies de l'échantillon LC prises au microscope en lumière réfléchie, avec de gauche à droite : LC avant préparation au bromoforme, fraction de minéraux lourds non compactée, fraction de minéraux compactée à la presse hydraulique.

### **II-1.4.** Analyses chimiques

L'analyse ICP-MS a été effectuée au BRGM sur les échantillons de roche totale, sur les fractions lourdes obtenues après séparation au bromoforme et sur les échantillons utilisés pour les biotraitements. Elle a consisté en une digestion de la roche par les acides, suivie de la mesure de la concentration des ions ainsi mis en solution. La perte au feu des échantillons a été mesurée après chauffage à 1000°C pendant 1h. Cette méthode a été utilisée pour le dosage des éléments traces pour tous les échantillons pré-cités, mais aussi pour le dosage des éléments des terres rares dans le cas des profils échantillonnés dans les mines de Lubin et Polkowice (Kupferschiefer). Les fractions légères (d < 2,89) enrichies en MO des échantillons LBS et LC (cf. Chapitre I) avant et après biolixiviation en mode batch, ou encore après flottation du minerai de Talvivaara (« Cleaner tailings »), ont aussi été analysées par ICP-MS au BRGM, mais après un traitement spécifique. Ainsi, les fractions légères, riches en MO et en minéraux de la gangue (i.e. carbonates, silicates), ont tout d'abord subi un traitement tri-acide (HF, HNO<sub>3</sub>, HCl) pour dissoudre les silicates, les carbonates et les petits sulfures associés, et obtenir un résidu riche en MO. Une partie du résidu carboné obtenu après ce traitement a été solubilisé et analysé par ICP-MS. L'autre partie a subi un grillage à 900°C afin de détruire le matériel carboné (i.e. la MO), susceptible de résister aux traitements spécifiques. Après solubilisation, le résidu de calcination a aussi été analysé par ICP-MS. Ainsi, les résultats d'analyse ICP-MS sans ou après grillage ont pu être comparés pour tester la présence de métaux liés à la MO. Cette approche a précédemment été utilisée par Gatellier et Disnar (1989) pour mettre en évidence l'or piégée dans la MO d'échantillons du prospect de Viges (Creuse, France).

L'analyse des éléments du groupe du platine (EGP) a été effectuée après une préconcentration des échantillons dans des pastilles de nickel, dans les laboratoires Service Géologique Tchèque à Prague par J. Pasava. Les EGP ont été analysés par ICP-MS à la Faculté des Sciences de l'Université Charles (Prague) par V. Strnad. Un matériel de référence certifié, WMG-1 (gabbro minéralisé), a été utilisé comme standard pour les EGP.

# II-2. Caractérisation de la MO

## II-2.1. Microscopie optique

#### II-2.1.1. Analyse des palynofaciès

Cette méthode correspond à une analyse quantitative et qualitative de la fraction organique particulaire des roches. L'analyse optique de cette fraction s'effectue après une série d'attaques acides (HCl, HF), réalisées dans le but de dissoudre les principales phases minérales (carbonates et silicates) initialement présentes dans les échantillons. Le concentré organique résiduel (kérogène) est placé entre lame et lamelle pour une observation sous le microscope, en lumière transmise.

Une quantification relative par surface a été réalisée pour chaque type de particule organique observée sur les lames. Le comptage des particules s'est fait sous objectif x50 à sec, à l'aide d'une grille de comptage présente dans l'un des oculaires d'un microscope Leica DMR XP, comportant des mailles élémentaires de 10µm. Le comptage est considéré comme significatif lorsqu'au moins 200 unités de surface sont comptabilisées, le pourcentage d'erreur devenant alors inférieur à 5% (Noël, 2001).

#### II-2.1.2. Réflectance de la MO

Cette méthode correspond à la mesure de la réflectivité des particules organiques (macéraux) constituant la MO. Un macéral est un « équivalent organique d'un minéral » dans une roche, « c'est un constituant microscopique élémentaire de MO qui peut être reconnu par sa taille forme, sa morphologie, sa réflectance et sa fluorescence » (Stopes, 1935).

Il s'agit d'un des paramètres de rang les plus classiques des matières organiques terrestres (Teichmüller, 1958 ; Alpern, 1967 ; Robert *in* « Kerogen », 1980 ; Copard, 2002). La réflectance de la vitrinite est l'indicateur le plus communément utilisé pour évaluer le degré de maturité atteint par la MO des roches sédimentaires. En effet, la réflectance de la MO (Rr exprimé en %), et plus particulièrement celle de la vitrinite (Ro), augmente continûment avec la maturité thermique. Ainsi, la mesure de la réflectance de la MO constitue donc une méthode clé pour la reconstitution de l'histoire thermique des bassins sédimentaires.

Trois groupes principaux de macéraux sont classiquement distingués : (i) la liptinite (ou exinite) qui se caractérise par une forte fluorescence UV dans les jaunes ou verts et une faible réflectance, est typique des kérogènes de type I et II (i.e. respectivement d'origine lacustre et marine) ; (ii) la vitrinite est peu ou pas fluorescente sous la lumière UV et présente une réflectance modérée ; elle est le macéral le plus commun et correspond à un kérogène de type III (i.e. charbons notamment) ; (iii) l'inertinite n'est pas fluorescente et montre une réflectance très élevée ; elle résulte d'une oxydation précoce de débris de plantes terrestres et correspond donc aussi à un kérogène de type III.

La réflectance de la MO a été mesurée directement sur les sections polies de roches du profil LUP2 du Kupferschiefer et sur des concentrés densimétriques obtenus avec du bromure de zinc (d = 2,2) d'échantillons de black shale broyés et de middling utilisés lors des essais de traitements métallurgiques. Les mesures ont été réalisées selon la méthode standard élaborée par l'International Commity of Coal Petrology (ICCP, 1993), avec un microscope Leica DMR XP équipé d'un monochromateur et d'un photomètre émettant une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  = 546 nm. La fraction de vitrinite a été calibrée avec un minéral standard (diamant, Ro = 1,234%) et mesurée à l'aide d'un objectif à immersion d'huile x50. Au moins 100 mesures de réflectance sont nécessaires pour obtenir une valeur moyenne représentative de Ro d'un échantillon donné. Cependant, les particules de vitrinite étant peu

abondantes dans les black shales du Kupferschiefer, la réflectance a principalement été mesurée sur les particules de liptinites altérées (i.e. métabituminites) ainsi que de rares vitrinites.

## II-2.2. Méthodes géochimiques

#### II-2.2.1. Pyrolyse Rock-Eval 6

Cette méthode a été mise au point par l'Institut Français du Pétrole (IFP) et permet d'obtenir une caractérisation géochimique globale et rapide de la MO de roches sédimentaires (Espitalié *et al.*, 1977 ; Espitalié, 1985).

Le principe du Rock-Eval 6 consiste à pyrolyser les échantillons broyés en programmation de température selon la méthode standard en roche totale (« Bulk Rock »), i.e. une augmentation linéaire de la température de  $30^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup> de pyrolyse de 300 à  $650^{\circ}$ C sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>), suivie d'une oxydation de 400 à  $750^{\circ}$ C. Elle permet une analyse quantitative des composés hydrocarbonés et oxygénés libérés durant la pyrolyse, puis durant l'oxydation du résidu carboné.

L'intégration des courbes d'émission des composés libérés durant la montée de température, lors des phases de pyrolyse (Figure II-1) et d'oxydation, permet de calculer les paramètres et indices suivants :

(1) S1 représente les composés hydrocarbonés (HC) libres dans l'échantillon avant pyrolyse et libérés, en phase de pyrolyse, au cours du palier initial de température à 300°C ;

(2) S2 correspond aux HC produits par craquage du kérogène durant la montée de la température de pyrolyse ;

(3) S3a et S3'a sont les quantités de CO<sub>2</sub> et CO libérées lors de l'augmentation de température de pyrolyse jusqu'à 400°C et 500°C respectivement. S3b et S3'b sont les quantités restantes de CO<sub>2</sub> et CO déterminées à partir de 400 et 500°C respectivement, et jusqu'au maximum de température du four de pyrolyse.

(4) « Tpeak » représente la température du four au sommet du pic S2. Il permet d'obtenir le Tmax, qui correspond à la valeur du Tpeak diminuée de 40°C dans le but de pouvoir comparer le Tmax mesuré avec les précédentes versions de pyrolyseur Rock-Eval.

(5) S4a et S4'a correspondent aux quantités de  $CO_2$  et CO libérées depuis le début de la phase d'oxydation et respectivement jusqu'à 650°C et la température maximale du cycle analytique. En effet, au-delà de 650°C, le CO<sub>2</sub> est supposé produit à partir des carbonates qui n'ont pas été décomposés pendant la pyrolyse. Ces paramètres sont ensuite utilisés, par un logiciel intégré dans une station informatique connectée au pyrolyseur, pour calculer des paramètres analytiques opérationnels, dont les principaux sont la teneur en Carbone Organique Total (COT) et le Carbone minéral (Cmin) exprimés en %, l'Indice d'Hydrogène (IH) exprimé en mg HC/g COT, l'Indice d'Oxygène (IO) exprimé en mg CO<sub>2</sub>/g COT.



**Figure II-1 :** Exemple d'enregistrement obtenu pendant une analyse en pyrolyse Rock-Eval et définition des principaux paramètres (S1, S2, S3 et Tmax).

#### II-2.2.2. Leco CNS

L'analyseur Leco® CNS 2000 permet de déterminer simultanément les teneurs totales en C, N et S d'échantillons de roche séchés et broyés, sans traitement préalable (i.e. décarbonatation), avec une approximation sur les valeurs de 0,05 à 0,5% pour chaque élément, en fonction de la masse de la prise d'essai. L'échantillon préalablement pesé est placé dans une nacelle qui est introduite dans un four où il subit une combustion à 1100°C dans une atmosphère d'oxygène pur. Les gaz de combustion sont collectés dans une colonne de ballast de 4,5 litres et sont acheminés dans les détecteurs, dans lesquels C et S sont détectés par absorption IR sous forme de CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, et N<sub>2</sub> par conductivité thermique.

#### II-2.3. Caractérisation des hydrocarbures

Tous les résultats concernant la caractérisation des hydrocarbures, qui seront traités dans ce mémoire, ont été obtenus lors d'un stage Master I réalisé par Sabrina Bernard au sein de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO).

#### II-2.3.1. Extraction et séparation des hydrocarbures

Avant la séparation et l'identification des composés hydrocarbonés (HC) par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC-MS), ils doivent être extraits des échantillons de roches broyées et séparés en fractions saturés, aromatiques et polaires (résines et asphaltènes). Cela a été effectué en utilisant 5g d'échantillon réduit en poudre dans lequel un standard interne (squalane dilué dans du toluène) a préalablement été incorporé. Les HC ont ensuite été extraits avec 20 ml de CHCl<sub>2</sub>, et filtrés sur papier filtre de cellulose. Le sédiment a été rincé une seconde fois avec la même quantité de solvant. L'extrait et les solutions de rinçage ont été combinés et désulfurés avec une feuille de cuivre selon la réaction simple :  $Cu_{métal} + S_{MO} \rightarrow CuS$ . Ceci aboutit à la formation d'un enduit noir à la surface du cuivre. Ensuite, le solvant est évaporé, et après pesage, l'extrait total sec est redissout dans du dichlorométhane (< 1 ml) et versé dans 30 à 50 ml de pentane pour précipiter les HC les plus lourds (asphaltènes). Les HC plus légers (i.e. Résines + Aromatiques + Saturés = RAS) sont restés dans le solvant.

Les asphaltènes sont récupérés par dissolution dans  $CH_2Cl_2$  et la fraction RAS par simple évaporation du pentane. Les RAS sont ensuite séparés par colonne chromatographique de silice (activée par chauffage à 120°C pendant 1h), par trois élutions successives réalisées avec des solvants de polarité croissante : (1) l'heptane pour les HC saturés, (2) l'heptane-toluène (2:1) pour les HC aromatiques et (3) du méthanol pour les résines. Les trois fractions obtenues sont alors séchées et pesées pour le calcul du bilan massique et les analyses GC-MS.

#### II-2.3.2. Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Les analyses GC-MS ont été effectuées avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse ThermoFinnigan TRACE-Polaris GCQ à l'ISTO. Le chromatographe en phase gazeuse est muni d'une colonne capillaire Rtx®-5Sil MS d'une longueur de 30m et de 0,32mm de diamètre interne, avec un film polymère d'une épaisseur de 0,25µm, et 5m de colonne de garde. Les conditions d'utilisation de la GC étaient les suivantes : maintien de la température 40°C pendant 1 minute, suivi d'une augmentation de 40 à 120°C à 30°C.min<sup>-1</sup>, puis de 120 à 300°C à 3°C.min<sup>-1</sup> avec un palier final isotherme à

300°C pendant 30 minutes. L'échantillon a été injecté en splitless (i.e. la totalité de l'échantillon vaporisé passe dans la colonne capillaire), avec l'injecteur à une température de 280°C. Le gaz vecteur utilisé était l'hélium. Le spectromètre de masse fonctionnait en mode d'ionisation électronique avec une énergie d'ionisation de 70eV et scannée de 50 à 650 Dalton. Pour l'analyse, les fractions saturées et aromatiques ont été diluées dans 600µl d'heptane dont 2,5µl ont été injectés.

Le solvant et les HC injectés sont volatilisés et passent dans la colonne capillaire, où ils sont transportés par le gaz vecteur et séparés. L'arrivée de chaque composé organique dans le détecteur correspond à la présence d'un pic sur le chromatogramme, et dépend de sa température de volatilisation. Les molécules neutres atteignent le spectromètre de masse où elles sont bombardées par un faisceau d'électrons accélérés. Ceci entraine une accumulation d'énergie dans les molécules, qui peut entrainer la rupture de certaines liaisons et donner naissance à des fragments chargés. Un ion moléculaire se forme par simple perte d'un électron ; une fraction de ces molécules ionisées se fragmente pour donner naissance à des ions fragments de masse inférieure à l'ion moléculaire dont ils sont issus. Les ions alors formés sont accélérés par un champ électrique puis déviés par un champ magnétique. La récolte sélective des ions permet d'établir un spectre de masse spécifique pour chaque composé organique, à partir duquel on peut identifier les composés correspondant aux différents pics du chromatogramme.

Les analyses GC-MS ont été effectuées sur les fractions séparées d'HC saturés et aromatiques, mais également sur les bitumes non séparés pour une meilleure comparaison avec un travail antérieur de Püttmann *et al.* (1988).

Dans les fractions d'HC saturés les principaux composés recherchés sont : (i) les alcanes ( $C_nH_{2n+1}$ ) qui produisent une série d'ions de masse m/z 57, 71, 85, 99 et 113 ; (ii) les hopanes (Figure II-2) qui produisent un ion spécifique m/z 191 ; et (iii) les stéranes (Figure II-3) dont l'ion spécifique est de 217.



Parmi les composés, les principaux recherchés sont : (i) le naphtalène ( $C_{10}H_8$ ) qui a une masse spécifique de 128 (Figure II-4), (ii) le phénanthrène ( $C_{10}H_{14}$ ) qui a une masse spécifique de 178 (Figure II-5), et (iii) les méthyl-phénanthrènes.



# II-3. Les traitements métallurgiques

## II-3.1. Les biotraitements

Pour la lixiviation bactérienne, deux grands types de procédés sont testés en laboratoire et utilisés à l'échelle industrielle : les procédés statiques et les procédés dynamiques. Le choix de l'une ou de l'autre méthode dépend essentiellement des caractéristiques du minerai à traiter et de la valeur du métal à extraire.

Il est important de noter que pour toutes les méthodes de biolixiviations appliquées sur les deux types de minerai, aucun test n'a été effectué dans les mêmes conditions (T, pH, temps) mais sans bactéries, afin de comparer les effets purement chimiques de l'impact des bactéries notamment les cinétiques de dissolution des minéraux métalliques.

#### II-3.1.1. Procédés statiques

Le principe général consiste à faire percoler des solutions aqueuses à travers la masse de substrat sulfuré solide contenant les métaux à extraire. Quatre variantes sont appliquées à l'échelle industrielle (D'Hugues, 1996) : (i) la biolixiviation d'amas ou « Dump leaching », (ii) la biolixiviation en tas ou « heap leaching », (iii) la biolixiviation en bac ou « vat leaching », (iv) la biolixiviation en place ou « *in situ* leaching ». Dans le cadre du projet européen Bioshale, la biolixiviation en tas a été appliquée pour le traitement du minerai de schistes noirs de Talvivaara.

#### La biolixiviation en tas : le cas de Talvivaara

L'utilisation de cette méthode de biolixiviation sur le minerai de Talvivaara était un pilote test. Le principe consiste à arroser, avec une solution de lessivage (pH = 1,8) qui va percoler à travers la masse minérale, un tas de minerai broyé possédant une granulométrie de 8mm. La solution aqueuse, chargée en oxygène dissous, permet le développement des bactéries acidophiles (méso- et thermophiles, prélevées sur le site) au sein du tas, la dégradation des sulfures et la solubilisation des métaux (D'Hugues, 1996).

La dimension, la fabrication et la composition du tas font l'objet d'études précises ayant pour objectifs une véritable optimisation des processus de biolixiviation. Les dimensions du tas de Talvivaara sont d'environ 8 mètres de haut pour 30 mètres de large et 60 mètres de longueur (Riekkola-Vanhanen, 2007). Les bords sont inclinés et, la base est étanchéifiée par une couche de 300mm de roche broyée et une géomembrane, comprenant un film géosynthétique en polyéthylène haute densité de 2mm d'épaisseur associé une couche d'argile. Ce niveau imperméable est protégé de chaque côté par une épaisseur 100mm de sable. Le tout est recouvert par une couche drainante de 500mm d'épaisseur.

Les conditions de mise en place du tas permettent de contrôler facilement le débit et la percolation de la solution lixiviante, et favorisent l'aération du dépôt par convection et par diffusion de l'air. Le contrôle de la ventilation du tas permet d'éviter des montées de températures excessives provoquées par le caractère exothermique des réactions d'oxydation (D'Hugues, 1996).

La définition des paramètres permettant une biolixiviation en tas efficace a été très bien étudiée par de multiples auteurs (Van Zyl, 1983 ; Baratt et McElroy, 1990 ; Barrett *et al.*, 1993 ; Pantelis et Ritchie, 1993). Cette technique est utilisée sur des minerais à faible teneur en métaux (D'Hugues, 1996) : e.g. Ni, Cu, Zn à Talvivaara. Néanmoins la récupération des métaux reste lente et peut nécessiter de quelques semaines à plusieurs mois (Morin, 1995b). A Talvivaara, le traitement du tas a duré environ 18 mois.

#### II-3.1.2. Procédés dynamiques

Ce procédé consiste à confiner la réaction dans des réacteurs agités et aérés. Le minerai traité est finement broyé (< 100  $\mu$ m) afin d'augmenter la surface réactionnelle disponible pour les bactéries. Le minerai est alors mis dans une solution aqueuse acide enrichie en éléments nutritifs et forme ainsi une pulpe, dont le teneur maximale en solide est généralement limitée à 20%, préalablement inoculée par des bactéries adaptées au substrat sulfuré (D'Hugues, 1996).

Un système d'agitation-aération permet d'assurer un mélange homogène des phases liquide et solide, ainsi qu'une bonne dispersion de la phase gazeuse. L'air injecté apporte l'oxygène et le gaz carbonique nécessaires aux réactions de transformations minérales et biologiques. Au cours de la biolixiviation, le pH et la température sont contrôlés et régulés à des valeurs optimales pour la croissance des micro-organismes (D'Hugues, 1996).

A l'échelle industrielle, le remplacement de la pulpe biolixiviée par de la pulpe fraîche se fait en continu, selon le principe de chemostat. Les paramètres de la réaction sont ainsi maintenus dans un état stable. La détermination du temps de résidence des particules est un critère important pour la mise en œuvre d'une unité de biolixiviation en continu.

Dans le procédé dynamique, l'optimisation et la maîtrise des nombreux paramètres de culture permettent d'obtenir des cinétiques de mise en solution des métaux plus rapides que lors des traitements statiques. Le traitement en réacteur nécessite néanmoins de nombreuses étapes de mise au point et la mise en œuvre d'une technologie beaucoup plus élaborée. C'est pourquoi, pour des raisons de rentabilité, il concerne essentiellement les minerais riches et les métaux à haute valeur ajoutée.

#### II-3.1.3. Biolixiviation en culture discontinue ou « batch »

Les premiers essais sont menés en culture discontinue (batch) dans des réacteurs de 2 litres placés sur table d'agitation. Sur un minerai donné, ce dispositif expérimental est utilisé pour la sélection et l'adaptation des cultures bactériennes, mais également pour l'étude et l'optimisation de différents paramètres de culture comme le pH, la solution nutritive, la granulométrie du solide et la température.

#### Minerai de Talvivaara

Le minerai de Talvivaara, broyé à 50 $\mu$ m, a été traité en réacteur agité de 2 litres sous aération passive (air ambiant), en présence d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 1,5 - 1,7). La biolixiviation est réalisée à l'aide d'une culture bactérienne thermophile (culture VS2 et milieu de croissance défini selon Salo-Zieman *et al.*, 2006) à 66 - 68°C. Le traitement s'est effectué à 10 ou 15% de suspension solide, sur des durées variables de 13 à 19 jours (Tableau II-2).

Echantillon	t (jours)	T (°C)	рН	Pulpe (%)	
BioE	19	67	1,6-1,7	15	
BioF	13	66	1,6	10	
BioG	15	66	1,6	15	

 Tableau II-2 : Conditions expérimentales pour trois tests de biolixiviation réalisés par GTK.

#### Minerai de Lubin

LBS et LC 2005 ont été biolixiviés pendant 5 jours dans des réacteurs de 2 litres avec agitation (400 tours.min<sup>-1</sup>) et aération (120 L.h<sup>-1</sup>, air enrichi de 1% de CO<sub>2</sub>), en présence de  $H_2SO_4$  (pH  $\approx$  1,7). L'acidification est d'abord destiné à détruire les carbonates, puis à maintenir le pH pour le bon développement du « BRGM – Bioshale bacteria consortium », dont les principaux organismes bactériens sont : *Leptospirillum ferriphilum, Acidithiobacillus caldus* et appartenant au genre *sulfobacillus*. Sans cette acidification, l'augmentation de pH provoquée par la dissolution des carbonates inhiberait la croissance des bactéries. Le traitement a été réalisé à 42°C, à 10% de suspension solide. Le milieu nutritif utilisé qui est dérivé du milieu 9K déterminé par Silverman et Lundgren (1959) et se nomme 0Km (composition standard : 3,7 g.L<sup>-1</sup> de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,8 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,52 g.L<sup>-1</sup> de MgSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O et 0,48 g.L<sup>-1</sup> de KOH).

Des biotraitements ont également été menés à l'Université de Technologie de Wroclaw (Pologne) par Zygmunt Sadwoski, sur des hydrocarbures extraits de black shales de Lubin par un dispositif de type Soxhlet. Les biotraitements ont été effectués dans des réacteurs de 37cm de hauteur et 5cm de diamètre. La souche bactérienne utilisée est l'actinomycète *Streptomyces setonii*, reconnu pour bien dégrader certains types de composés organiques des charbons (Z. Sadowski, com. pers.). Le premier test de biolixiviation appliqué a été réalisé en deux étapes : (i) les HC ont été laissés pendant 14 jours dans un réacteur à pH = 7, puis (ii) le résidu obtenu a ensuite été laissé pendant 14 jours dans un réacteur à pH = 2.

Un second test de biolixiviation des hydrocarbures a été effectué selon les mêmes conditions, mais cette fois dans volume plus restreint (erlenmeyer).

#### **II-3.1.4.** Biolixiviation en culture continue

Les cinétiques de mise en solution des métaux obtenues en culture continue sont généralement plus rapides que celles atteintes en culture discontinue (Pinches *et al.*, 1988 ; Hansford et Miller, 1993 ; Morin, 1995a). En effet, le fonctionnement en continu permet de limiter l'accumulation de produits inhibiteurs dans la biopulpe et favorise l'adaptation progressive des souches bactériennes aux conditions de culture.

En règle générale, plusieurs réacteurs seront disposés en cascade, répartissant les réactions chimiques et biologiques sur plusieurs étapes. Cette configuration favorise le développement des bactéries dans le premier réacteur où les teneurs en produits de réaction inhibiteurs de la croissance seront plus faibles (D'Hugues, 1996).

Pour la biolixiviation en continu, la détermination du temps de séjour (volume utile / débit d'alimentation) sera fonction de plusieurs paramètres tels que la biodégradabilité du minerai, sa teneur en sulfure et le degré d'attaque nécessaire pour libérer le métal des sulfures (Morin, 1995b). De plus, compte tenu de la relation directe existant entre la vitesse d'alimentation et la vitesse de croissance des bactéries, le temps de rétention choisi devra permettre d'éviter le lessivage de la population bactérienne (Leveau et Bouix, 1993).

A l'échelle industrielle, l'importance du premier réacteur, en termes de croissance microbienne et de lessivage, est prise en compte dans la configuration des unités de biolixiviation. Elle se traduit par la mise en place de plusieurs réacteurs en parallèle à ce niveau ou par l'augmentation de sa taille par rapport aux autres réactions de l'unité (Gormely et Branion, 1989).

#### Minerai de Lubin : pilote 1

LC 2006 a été traité au sein d'une unité pilote composée de 4 réacteurs en acier en série (1 x 50 litres suivi par 3 x 20 litres, Figure II-6), de rapport hauteur/diamètre égal à 1. Ces réacteurs sont disposés en cascade, de sorte que la pulpe passe de l'un à l'autre, par débordement. Les bioréacteurs qui sont connectés à un condenseur pour prévenir une évaporation excessive, sont tous équipés du même système de mélange (BROGIM® - BRGM/MRM) fixé sur un arbre rotatif. L'échantillon nourricier est préparé à part et forme une pulpe à forte densité (20 à 30% pds.pds<sup>-1</sup> d'eau), tout comme le milieu nutritif enrichi. Les deux sont ensuite pompés et injectés en continu dans le premier réacteur. Les conditions expérimentales initiales appliquées aux réacteurs sont décrites ci-dessous (Tableau II-3), avec le milieu nutritif 0Km et le consortium bactérien du BRGM.

A cause de rendements plus faible du pilote (90% de Cu) par rapport aux tests préliminaires en batch (> 95% de Cu), le quatrième réacteur (R4) a été déconnecté du pilote pour être utilisé en mode batch. Le but étant de voir si le taux d'extraction des métaux peut être amélioré en augmentant la durée du traitement dans le réacteur R4, de 1,6 à 5 jours.

Inoculum	Solide (%)	T (°C)	pН	Réacteur	Temps de résidence (jours)	Taux d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Aération (L.h <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (%)	O2 (%)
BRGM-				R1	3,3	350	2000		
Bioshale	10	40	1 4	R2	1,6	390	900	1	01
(Issue de la	10	42	1,4	R3	1,6	390	700	1	21
batch)				R4	1,6	390	500		

Tableau II-3 : Conditions opératoires initiales pour la première campagne du pilote continu.

#### Minerai de Lubin : pilote 2

La seconde campagne de biolixiviation continue, est réalisée avec 3 réacteurs de 20 litres disposés en série et en cascade. Les conditions initiales de traitements étaient celles reportées dans le Tableau II-4, avec une diminution de l'aération par rapport au pilote 1 pour abaisser le potentiel redox et favoriser la dissolution de la chalcopyrite (Pinches *et al.*, 2001a, 2001b). Cependant le rendement de récupération du cuivre était faible (< 90%). La chalcopyrite étant connue pour être difficilement lixiviable, et de plus abondante dans le concentré initial. Les conditions opératoires du second pilote ont donc été à nouveau modifiées pour tenter d'améliorer la lixiviation de la chalcopyrite. La proportion du milieu nutritif a été divisée par 3. L'agitation et l'aération ont été diminuées dans le réacteur 2, respectivement à 250 tours.min<sup>-1</sup> et 100 L.h<sup>-1</sup> afin de limiter la croissance bactérienne ; il en a été fait de même pour le réacteur 3 (250 tours.min<sup>-1</sup> et 100 L.h<sup>-1</sup>).

Inoculum	Solide (%)	T (°C)	pН	Réacteur	Temps de résidence (jours)	Taux d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Aération (L.h <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)
					conditions in	itiales			
DDCM				R1	3,3	390	500		
BRGM- Bioshale	15	42	1,6	R2	1,6	390	400	1	21
(issue de la				R3	1,6	390	400		
culture en	nouvelles conditions								
batch)	1.5	10	1.6	R2	1,6	250	100	1	0.1
	15	42	1,6	R3	1,6	250	100	1	21

Tableau II-4 : Conditions opératoires initiales pour la seconde campagne du pilote continu.



**Figure II-6 :** Unité de biolixiviation du pilote continu (BRGM).

# II-3.2. Les traitements hydrométallurgiques

## II-3.2.1. Lixiviation sous pression

La lixiviation sous pression des middlings de Lubin a été effectuée à l'Université de Technologie de Wroclaw (Pologne) par Tomasz Chmielewski, dans des solutions d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 à 5%), à des températures de 100 à 180°C, et avec une pression d'oxygène variant de 2 à 10 atm (Tableau II-5). La durée de lixiviation était de 210 minutes, le rapport solide/liquide étant de 1/10. L'échantillon initial de middling a préalablement été lixivié avec de l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour une destruction totale des carbonates, provoquant une faible mise en solution des métaux, avant le lancement des expériences de lixiviation sous pression.

	Paramètres de la lixiviation sous pression							
Echantillons	T (°C)	pO <sub>2</sub> (atm.)	P <sub>tot.</sub> (atm.)	$[\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4](\%)$	Solide en suspension (g)	Masse de solides secs (g)		
PL/1/10	100	5	10	5,0	182,5	100,0		
PL/2/10	120	5	10	5,0	182,5	100,0		
PL/7/09	140	5	13	5,0	182,5	100,0		
PL/8/09	140	10	23	5,0	182,5	100,0		
PL/9/09	140	7,5	18	5,0	182,5	100,0		
PL/10/09	140	2,5	8	5,0	182,5	100,0		
PL/11/09	140	5	13	2,0	182,5	100,0		
PL/12/09	140	5	13	3,0	182,5	100,0		
PL/13/09	140	5	13	4,0	182,5	100,0		
PL/14/09	160	5	16	5,0	182,5	100,0		
PL/15/09	180	5	18	5,0	182,5	100,0		

Tableau II-5 : Conditions expérimentales des tests de lixiviation sous pression appliqués aux middlings de Lubin.

#### II-3.2.2. Lixiviation avec des saumures

Le processus de lixiviation avec des saumures a été réalisé par Tecnicas Reunidas (Madrid, Espagne) sur les résidus enrichis en Ag et Pb, produits au BRGM selon la technologie PLINT (Frias *et al.*, 2002), dans le but d'extraire les deux métaux précités. Le traitement se fait par l'intermédiaire d'anions chlorés (NaCl/HCl), dans des conditions acides (pH =1) et à température modérée (T = 80 - 90°C), pendant 3h ou 6h. Le principe de cette méthode se fonde sur la stabilité élevée de Na<sub>3</sub>AgCl<sub>4</sub>, qui précipite dans les conditions appliquées.

# II-4. Echantillonnage

Les deux cibles identifiées dans le cadre du projet Européen Bioshale, les black shales du Kupferschiefer et les schistes noirs de Talvivaara, présentent donc plusieurs intérêts : (i) des teneurs en carbone d'origine organique élevées, (ii) un état de maturité très différent (MO peu mature à Lubin et hypermature à Talvivaara), (iii) des quantités de métaux considérables, et (iv) des minéralisations différentes.

Afin de mieux comprendre les processus de concentration des métaux en liaison avec la MO, des échantillons ont été prélevés *in situ* dans les deux gisements, dans le but (i) de caractériser le contenu organique en termes quantitatif et qualitatif (origine de la MO, degré d'évolution thermique, indices d'altération), (ii) de réaliser un inventaire des minéraux constituant le minerai, (iii) de préciser la distribution des métaux et de la MO dans les gisements et (iv) d'évaluer la contribution de chaque faciès dans les échantillons spécifiques utilisés pour les biotraitements.

Le même travail de caractérisation sera réalisé sur des échantillons spécifiques avant et après différents traitements métallurgiques, qui seront détaillés dans le Chapitre II « Méthodologie ». Le but sera de suivre le comportement de la minéralisation et de la MO pendant les traitements appliqués, dans l'optique de rendre compte de l'efficacité de cesderniers pour la récupération des métaux, ainsi que de vérifier si la MO a un rôle pénalisant dans les procédés impliqués.

# II-4.1. Le Kupferschiefer polonais

#### II-4.1.1. Les échantillons prélevés en mine

Les échantillons de la mine de Lubin ont été prélevés en janvier 2005 dans des galeries en cours d'exploitation. Les trois faciès minéralisés, représentés par les grès, les black shales et les dolomies, ont été échantillonnés selon deux profils (Figure II-7, A et B). Le profil LUP1 fait environ 70cm d'épaisseur. Il est constitué de la base vers le sommet d'un échantillon de grès d'environ 10cm, surmonté par 8 échantillons de black shales couvrant une épaisseur totale de 45 à 50cm, puis par 2 échantillons de dolomie de 10cm chacun. Le profil LUP2 fait environ 110cm d'épaisseur. Il est constitué à la base d'un échantillon de dolomie (« boundary » dolomite) d'environ 10cm, surmonté de 8 échantillons de black shales représentant une épaisseur totale de 35 à 40cm, puis de 3 échantillons de dolomie, dont 2 pris immédiatement au-dessus et 1 autre prélevé à environ 50cm du niveau de black shales. Un profil type (grès = lgg5-S, black shale = lgg5-BS, dolomie = lgg5-D) a aussi été fourni en complément par KGHM Cuprum.

Les échantillons de la mine de Polkowice ont été prélevés par KGHM Cuprum en juin 2005. Le profil POL1 est constitué de 6 échantillons de black shales dolomitiques et représente une épaisseur de 40cm environ (Figure II-7, C). Cette mine n'était pas une cible pour KGHM Cuprum, mais notre but est de comparer ce site avec la mine de Lubin, en termes de minéralisations et de caractéristiques de la MO.







**Figure II-7 :** Logs stratigraphiques des affleurements dans la mine de Lubin (A = LUP1 et B = LUP2) et dans la mine de Polkowice (C) avec la position des différents échantillons prélevés. La légende est commune à ces trois logs.

#### II-4.1.2. Les échantillons spécifiques

#### Le minerai tout venant et le black shale

Le minerai tout venant de la mine de Lubin, constitué du mélange des trois horizons minéralisés (grès, black shales, dolomies), contient environ 1-1,5% Cu et plus de 100g/t Ag. Les teneurs de ces métaux valorisables sont cependant bien plus élevées dans la fraction des black shales (5 - 10% Cu et 300 - 350g/t Ag). Les black shales consistent en un matériel argilo-dolomitique saturé en substances organiques et contenant des sulfures finement disséminés. Le niveau de black shales dans le gisement est peu épais et représente simplement 11% de la quantité totale de minerai (Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 2006). Il contient néanmoins 64% des métaux valorisables (Cu, Ag et certains métaux non-ferreux comme Pb, Zn, Co, Ni) et 60% de la valeur potentielle du gisement. D'ailleurs, un échantillon prélevé sélectivement dans le niveau de black shale par KGHM Cuprum avait les caractéristiques suivantes : 6,7% C<sub>org.</sub> 8,6% Cu et 340 g/t Ag.

#### Le concentré et les middlings

La compagnie KGHM Polska Miedz traite le minerai tout venant (i.e. grès, black shale et dolomie) par flottation et produit un concentré enrichi en sulfures (« copper concentrate », Figure II-8) dans lequel Cu et Ag sont les métaux les plus valorisables. La flottation sélective du minerai, réalisée pour séparer la minéralisation des shales, n'est cependant pas complètement efficace. Un produit intermédiaire appelé middlings, correspondant au résidu de la première étape de flottation (« cleaning flottation », Figure II-8), est assimilé à des « mixtes » (i.e. minéraux stériles associés à des sulfures). Cet échantillon contient encore de grande quantité de Cu (2,0 – 2,5%) et Ag (200g/t), ainsi que 9% de MO. Les quantités élevées de C<sub>org</sub> suggèrent que les middlings seraient un « résidu » de la fraction de black shales.

Trois échantillons nous ont finalement été donnés par KGHM Cuprum pour être utilisés dans les procédés métallurgiques : (1) un échantillon composite de la totalité du niveau de black shales (LBS) extrait sélectivement, (2) un échantillon de concentré (LC) et (3) un échantillon de middlings (LM).

Un quatrième et dernier échantillon sera étudié. Il s'agit d'hydrocarbures extraits du niveau de black shale à Wroclaw University of Technology (Pologne). Ces hydrocarbures seront traités par biotechnologies car ils présentent des quantités significatives de V, Fe, Co,

Ni, Cu, As et Mo, avec V et Ni sous forme d'éthioporphyrines (Kucha *et al.*, 1993). Ils pourraient même contenir Au et Pt selon Kucha et Przybylowicz (1999).



**Figure II-8 :** Schéma de principe simplifié d'une cellule de flottation dans un concentrateur de la mine de Lubin (données KGHM Cuprum, A. Grotowski).

# II-4.2. Les schistes noirs de Talvivaara

#### II-4.2.1. Les échantillons prélevés dans le gisement de Talvivaara

Les échantillons de Talvivaara ont été prélevés en mai 2005 sur un site en cours d'exploitation, après dévégétalisation (Figure II-9.1), dans les schistes noirs à Ni-Cu-Zn au nord du profil B-B' indiqué sur la Figure I-14. L'échantillonnage a permis d'obtenir la majorité des faciès minéralisés décrits dans la partie **I-3.3.3**, à savoir : 3 échantillons de schistes noirs riches en Ni, 1 échantillon de schistes noirs riches en Mn et 2 échantillons de skarn.

Les échantillons TAL1 et TAL2 proviennent d'un horizon riche en Ni. La minéralisation, principalement à pyrrhotite-pyrite, est finement disséminée dans les schistes noirs. Elle apparaît également dans la schistosité (Figure II-9.2), les zones plissées (Figure II-9.3) et les fractures, résultant probablement de processus de remobilisation secondaire pendant des phénomènes tectono-métamorphiques.

L'échantillon TAL3 est issu d'un horizon riche en Mn (Figure II-9.4). La minéralisation est ici encore à pyrrhotite-pyrite dominante, associée avec de l'alabandite. Elle est finement disséminée, mais peut aussi se présenter sous forme de brèches.

L'échantillon TAL4 correspond à un « nodule » de skarn piégé dans les schistes noirs (Figure II-9.5). Il ne contient aucune minéralisation visible.

Les échantillons TAL5 et TAL6 proviennent eux aussi d'un horizon riche en Ni, marqué par la présence d'intercalations de skarn (Figure II-9.6). Le skarn (TAL5) contient une minéralisation majeure à pyrrhotite-pyrite, finement disséminée ou en remplissage de fractures et de pores intergranulaires. Le schiste noir (TAL6) se caractérise par la présence de trémolite dans les plans de schistosité et une nouvelle fois par une minéralisation majeure à pyrrhotite-pyrite.

#### II-4.2.2. Les échantillons spécifiques

#### Le minerai tout venant

Le minerai de Talvivaara (TAL-ore) est constitué de schistes noirs riches en Ni-Cu-Zn, avec parfois une contribution des skarns et des schistes noirs riches en Mn. Ce minerai est très enrichi en C et S (> 7% en moyenne), ainsi qu'en certains métaux de base (Ni-Cu-Zn > 0,8%). Il contient 0,26% Ni, 0,14% Cu et 0,53% Zn ainsi que 0,02% Co, 0,35% Mn, 10%Fe, 630 ppm V, 102 ppm Mo et 2,6 ppm Ag (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a; Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 1991; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Le soufre se retrouve presque exclusivement dans les sulfures qui représentent 21% de la masse totale des schistes noirs (Marja Riekkola-Vanhanen, com. pers.). La fraction des sulfures se compose majoritairement de pyrrhotite et de pyrite, associées à alabandite, chalcopyrite, sphalérite et pentlandite, principalement.

#### Le concentré

Un concentré du minerai de Talvivaara (TAL-conc) obtenu par flottation a également été produit. Si la teneur en C y reste équivalente à celle du minerai (7,7%), les teneurs en S et métaux majeurs augmentent de manière significative. Le concentré de Talvivaara contient 32,9% S, 0,66% Ni, 0,67% Cu, 1,67% Zn, 0,09% Co, 0,85% Mn et 35,0% Fe. Les sulfures constituant le minerai sont identiques à ceux présents dans le minerai.



**Figure II-9**: Photographies du gisement de Talvivaara. 1- Vue générale des schistes noirs après dévégétalisation, juste avant l'exploitation. Aspect des échantillons à l'affleurement : 2- minéralisation de pyrrhotite-pyrite dans la schistosité, 3- minéralisation de pyrrhotite-pyrite dans les plis ; 4- affleurement du niveau de schistes noirs riche en Mn, 5- nodule de skarn dans les schistes noirs, 6- intercalation de skarn dans les schistes noirs.